

German Offenlegungsschrift DE 34 12 234 A1

Applicant: Inmont GmbH of 5300 Bonn, Germany

Slick and weldable anticorrosive primer for thinly electrogalvanized deformable phosphatized or chromitized sheet steel

The invention relates to a slick and weldable thinly electrogalvanized, deformable, phosphatized or chromitized sheet steel which consists of a mixture of 70 to 95% zinc, aluminum, graphite and/or molybdenum sulfide and anticorrosive pigments and 5 to 30% organic binding agents with respect to the dry film coating, as well as in some cases known additives. With an anticorrosive primer of this kind the insufficiently anticorrosive, thinly electrogalvanized, phosphatized or chromitized sheet steel is effectively guarded against corrosion, while even after shaping the anticorrosive remains fully preserved and the coated metal sheets can be spot-welded.

Claims

1. Slick and weldable anticorrosive primer for thinly electrogalvanized,deformable, phosphatized or chromatized sheet steel, characterized in that the anticorrosive primer consists of a mixture of
 - a) 70 to 95%, preferably 80 to 90% zinc, aluminum, graphite and/or molybdenum sulfide and anticorrosive pigments and
 - b) 5 to 30%, preferably 10 to 20%, with respect to dry film as well as any additives.
2. Anticorrosive primer according to claim 1, characterized by a content of polyester resins and/or epoxy resins as well as derivatives thereof as organic binding agents.
3. Anticorroxive primer according to either of the foregoing claims, characterized in that by a dry film coating thickness of 4 to 10, preferably 5 to 9 and especially 6 to 8 μm .
4. Use of the anticorrosive primer according to any of claims 1 to 3 for thinly electrogalvanized sheet steel with a zinc coating thickness of preferably 2 to 4 μm .

Slick and weldable anticorrosive primer for thinly electrogalvanized, deformable, phosphatized or chromatinized sheet steel.

The invention relates to a slick and weldable anticorrosive primer for thinly electrogalvanized, deformable, phosphatized or chromatinized steel sheets.

Zinc dust primer systems for deformable, phosphatized or chromatinized sheet steel, in which the anticorrosive remains intact even after the metal is deformed (for example by forming by pressing) are already disclosed in German Patent 32 32 755. The anticorrosive coating of these zinc dust primer systems, however, no longer satisfy today's requirements, because due to insufficient cathodic protection the formation of red rust occurs during corrosion testing. Due to the better cathodic protection combined with high surface quality, sheets zinc-coated electrolytically with a comparatively thick covering of 7.5 to 10 μm are used. Increasing thickness of the zinc coating, however, presents formability problems. Sheets electrolytically galvanized in this manner can be formed, yet a comparatively great amount of lubricant is required for the purpose. In spite of these measures, zinc becomes deposited on the pressing tools in the course of time, so that their useful life is shortened. Moreover, the expenditure of energy required in the application of the zinc thicknesses of 7.5 to 10 μm is very great. For this reason alone, it would be desirable to use thinly galvanized sheets with a zinc coating thickness of about 2.5 μ . To achieve a coating thickness in the range of 7.5 to 10 μm as required for protection against corrosion, the rate of application of the coating must be reduced quite considerably in comparison to thin galvanization, namely to about 36 m/min. If thinly galvanized sheets with a zinc deposit of only 1.5 μm could be used, the rate of production could be raised to 120 m/min.

The object of the invention is therefore the creation of an anticorrosive primer which permits the use of thinly coated steel sheets with a zinc coating thickness ranging from 2 to 4 μm , this anticorrosive primer providing the thinly zinc-coated metal with at least the same protection against corrosion as a zinc coating thickness of 7.5 to 10 μm , this anticorrosive primer.....[sentence not completed]

[Continuing on page 4 of the original]

Also, formability [is] made easier or improved in comparison to a thickly zinc coated sheet.

This problem is solved according to the invention by the distinctive features of claim 1.

Surprisingly, the anticorrosive primer of the invention, when applied in dry film thicknesses of at least 4 μm to a thinly zinc-plated steel sheet in a zinc coating thickness of about 2.5 μm , provides protection against corrosion which is not only equal but even superior to that of a heavily zinc coated sheet bearing a zinc coating thickness of 7.5 μm .

Furthermore, a thinly zinc-plated sheet coated according to the invention can be more easily formed {e.g., by deep drawing} than a heavily zinc-plated sheet. Contamination of the forming tools and down time caused thereby are thereby avoided.

The anticorrosive primer pursuant to the invention is formable and weldable so that the steel sheets coated with it, in addition to their sufficient cathodic protection against corrosion, can be spot-welded and re-phosphatized and electrophoretically coated. The anticorrosive primer of the invention perfectly allows the additional processes common in the automotive industry, such as degreasing, phosphatizing, priming with spray or electroimmersion priming. Since the invention makes possible not only the working of very large areas but also an increase in the capacity of electrolytic galvanizing apparatus, it represents a great advance, especially for the steel and automotive industries. Likewise, however, the invention is also applicable in shipbuilding, in steel furniture manufacture and in the packaging and the automotive supply industry.

The products used as binding agents in the anticorrosive primer pursuant to the invention are known. They are saturated polyester resins and/or epoxy resins and derivatives thereof, such as precondensates and esters, for example.

In addition to zinc, aluminum and/or a lubricant such as graphite or molybdenul sulfide,

anticorrosive pigments may also be present, such as zinc potassium chromate and/or zinc phosphate. Also, known additives can be contained in the anticorrosive mixture, which are intended to prevent settling. These are known dispersives such as hydrogenated castor oil.

The amount of the lubricant present in the anticorrosive primer of the invention depends on the nature of the lubricant employed and amounts to about 1 to 5% with respect to dry film. Too much lubricant impairs the adhesion of the coatings that follow, and too little impairs formability.

The dry film thickness is at least 4 μm . The thickness is limited by weldability. As a rule the upper limit is 10 μm .

The weight data refer to the total dry weight of the slick and electrically conductive anticorrosive primer.

The invention is explained with the aid of the following examples, sheet steel electrically coated with 2.5 μm of zinc, which is cleaned, degreased and phosphatized or chromitized in a known manner, whereupon it is then coated with the primer of the invention by spraying, immersion, brushing, flooding or coil-coating methods and cured at object temperatures of 210 to 250°C.

Example 1

The galvanized steel sheet has a thickness of 0.75 mm and a width of 1.85 m and is conventionally degreased, phosphatized or chromated.

For the further treatment of the surface the solutions described below are used:

In these formulas the term parts means in every case parts by weight.

Epoxide/phenol precondensate /42%	17.00
Epoxy ester /45%	17.00
Hydrogenated castor oil (spec. wt. 1.021)	1.00
Ethyle[ne] glycol acetate	18.00
Aromat. hydrocarbon (boiling range 162-180°C)	15.30
Zinc dust	20.00
Molybdenum disulfide	1.30
Aluminum bronze 65% in arom. hydrocarbon	6.40
Zinc potassium chromate	2.00
Methoxypropanol	2.00
	<hr/>
	100.00

The plate coated according to Example 1 is compared in the corrosion test (SS DIN 50021) with an electrolytically galvanized sheet with a zinc thickness of 7.5 - 8 μm , the corrosion having been measured after 360 hours.

Amount and size of the bubbles were determined according to DIN 53209, and the rust Ri according to DIN 53 219.

The following results were obtained:

	DIN 53209	DIN %53210
1. metal with a zinc coating	m0/g0	Ri 1-2
2. Metal coated per the invention (coating thickness 5 μm)	m0/g0	Ri 0

Example 2

Metal base as in Example 1

Epoxide/phenol precondensate / 42%	17.00
Epoxy ester / 45%	17.00
Hydrogenated castor oil (spec. wt. 1.021)	1.00
Ethyl glycol acetate	18.00
Aromatic hydrocarbons (boiling range 162-180°C)	14.30
Zinc dust (99.9% Zn)	20.00
Molybdenum sulfide	1.30
Aluminum bronze 65% in aromatic hydrocarbon	6.40
Zinc aluminum orthophosphate	3.00
Methoxy-propanol	2.00
	<u>100.00</u>

Example 3

Metal base as in Example 1

Saturated, lineas oil-free copolyester 30% on a terephthalic acid base (Dynapol L 205)	42.00
Hexamethoxymethylmelamine 98%	3.00
Ethylglycol acetate	8.20
Zinc dust (99.9% Zn)	20.00
Molybdenum disulfide	1.30
Aluminum bronze 65% in aromatic hydrocarbon	6.50
Zinc potassium chromate	2.00
Methoxypropanol	2.00
Catalyst, capped on a basis of morpholine salt of paratoleol sulfonic acid	1.00
	<u>100.00</u>

DEUTSCHES
PATENTAMT

- ②① Aktenzeichen: P 34 12 234.6
②② Anmeldetag: 2. 4. 84
④③ Offenlegungstag: 10. 10. 85

DE 3412234 A1

⑦① Anmelder:

Inmont GmbH, 5300 Bonn, DE

⑦④ Vertreter:

Klöpsch, G., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 5000 Köln

⑦② Erfinder:

Lorenz, Wolfgang, Dipl.-Ing., 4010 Hilden, DE; Arenz,
Albert, Dipl.-Ing., 5309 Meckenheim, DE

Behördeneigentlich

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑤④ Gleitfähiger und schweißbarer Korrosionsschutzprimer für elektrolytisch dünnverzinktes, verformbares, phosphatiertes oder chromatisiertes Stahlblech

Die Erfindung betrifft einen gleitfähigen und schweißbaren Korrosionsschutzprimer für elektrolytisch dünnverzinktes, verformbares, phosphatiertes oder chromatisiertes Stahlblech, der aus einem Gemisch von 70 bis 95% Zink, Aluminium, Graphit und/oder Molybdänsulfid und Korrosionsschutzpigmenten und 5 bis 30% organischen Bindemitteln, bezogen auf Trockenfilmschicht, sowie gegebenenfalls bekannten Additiven besteht. Mit einem solchen Korrosionsschutzprimer wird der unzureichende Korrosionsschutz eines dünnverzinkten, phosphatierten oder chromatisierten Stahlblechs, wirksam gegen Korrosion geschützt, wobei der Korrosionsschutz auch nach dem Verformen voll erhalten bleibt und die beschichteten Bleche punktschweißbar sind.

DE 3412234 A1

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Gleitfähiger und schweißbarer Korrosionsschutzprimer für elektrolytisch dünnverzinktes, verformbares, phosphatiertes oder chromatiertes Stahlblech, dadurch gekennzeichnet, dass der Korrosionsschutzprimer aus einer Mischung von
 - a) 70 bis 95, bevorzugt 80 bis 90 % Zink, Aluminium, Graphit und/oder Molybdänsulfid und Korrosionsschutzpigmenten und
 - b) 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 20 % eines organischen Bindemittels, bezogen auf Trockenfilm sowie gegebenenfalls Additiven besteht.
2. Korrosionsschutzprimer nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Polyesterharzen und/oder Epoxidharzen sowie deren Derivate als organische Bindemittel.
3. Korrosionsschutzprimer nach einem der vorangegangenen Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Trockenfilmschichtdicke von 4 bis 10, vorzugsweise 5 bis 9 und insbesondere 6 bis 8 μm .
4. Verwendung des Korrosionsschutzprimers nach einem der Ansprüche 1 bis 3 für elektrolytisch dünnverzinktes Stahlblech einer Zinkschichtstärke von bevorzugt 2 bis 4 μm .

DR.-ING. GERALD KLÖPSCH
PATENTANWALT

An Groß St. Martin 6.
D 5000 KÖLN 1

Téléfon: (02 21) 23 83 49
Telegramme: Marspatent
Telex-Nr. 8 892 336

Kl/go
29. März 1984

IMMONT GMBH, Brühler Strasse 2 - 20, 5300 Bonn 1

Gleitfähiger und schweißbarer Korrosionsschutzprimer
für elektrolytisch dünnverzinktes, verformbares, phos-
phatiertes oder chromatisiertes Stahlblech

Die Erfindung betrifft einen gleitfähigen und schweißbaren Korrosionsschutzprimer für elektrolytisch dünnverzinkte, verformbare, phosphatierte oder chromatisierte Stahlbleche.

Zinkstaub-Primersysteme für verformbares, phosphatiertes oder chromatisiertes Stahlblech, bei dem der Korrosionsschutz auch nach der Verformung des Blechs (zum Beispiel mittels spanloser Verformung durch Abpressen) erhalten bleibt, sind bereits aus der DE-PS 32 32 755 bekannt. Der Korrosionsschutz dieser Zinkstaub-Primersysteme genügt jedoch nicht mehr den heutigen Forderungen, da aufgrund mangelnden kathodischen Schutzes relativ

frühzeitig Rotrostbildung in Korrosionsversuchen auftritt. Wegen des besseren kathodischen Schutzes bei gleichzeitig hoher Oberflächenqualität werden heute weitgehend elektrolytisch mit einer vergleichsweise dicken Auflage von 7,5 bis 10 μm verzinkte Bleche verwendet. Wachsende Auflagendicke der Zinkschicht bringt jedoch Probleme bei der Verformbarkeit mit sich. Zwar lassen sich derart elektrolytisch verzinkte Bleche verformen, jedoch ist hierfür ein vergleichsweise hoher Schmiermittelbedarf erforderlich. Trotz dieser Maßnahmen lagert sich an den Presswerkzeugen im Laufe der Zeit Zink ab, wodurch die Standzeit erheblich verkürzt wird. Außerdem ist der Energieaufwand bei der Aufbringung der für den Korrosionsschutz erforderlichen Zinkdicken von 7,5 bis 10 μm sehr hoch. Allein von daher wäre der Einsatz von dünnverzinkten Blechen einer Zinkschichtdicke von etwa 2,5 μm erwünscht. Um in einer elektrolytischen Verzinkungsanlage die für den Korrosionsschutz erforderlichen Schichtdicken im Bereich von 7,5 bis 10 μm zu erzielen, muss die Beschichtungsgeschwindigkeit gegenüber einer Dünnverzinkung ganz erheblich, und zwar auf etwa 36 m/min vermindert werden. Könnte man dünnverzinkte Bleche mit einer Zinkauflage von nur 2,5 μm verwenden, so würde sich die Produktionsgeschwindigkeit auf 120 m/min erhöhen lassen.

Aufgabe der Erfindung ist daher die Schaffung eines Korrosionsschutzprimers, der den Einsatz von dünnverzinkten Stahlblechen einer Zinkschichtdicke im Bereich von 2 bis 4 μm erlaubt, wobei dieser Korrosionsschutzprimer dem dünnverzinkten Blech wenigstens den gleichen Korrosionsschutz verleiht wie eine Zinkschichtdicke von 7,5 bis 10 μm , wobei dieser Korrosionsschutzprimer

Auch die Verformbarkeit gegenüber einem dickverzinkten Blech erleichtert bzw. verbessert.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst.

Überraschenderweise bewirkt der erfindungsgemäße Korrosionsschutzprimer, wenn er in Trockenfilmdicken von wenigstens $4\text{ }\mu\text{m}$ auf ein dünnverzinktes Stahlblech einer Zinkschichtdicke von etwa $2,5\text{ }\mu\text{m}$ aufgebracht wird, einen Korrosionsschutz, der dem eines dickverzinkten Blechs mit einer Zinkschichtdicke von $7,5\text{ }\mu\text{m}$ nicht nur ebenbürtig, sondern sogar überlegen ist.

Darüberhinaus lässt sich ein erfindungsgemäß beschichtetes, dünnverzinktes Blech besser verformen (z.B. tiefziehen) als ein dickverzinktes Blech. Eine Verschmutzung der Verformungswerkzeuge und eine hierdurch bedingte geringere Standzeit werden vermieden.

Der erfindungsgemäße Korrosionsschutzprimer ist verformbar und schweißbar, so dass die damit beschichteten Stahlbleche neben dem ausreichenden kathodischen Korrosionsschutz punktschweißbar sind und erneut phosphatiert und elektrophoretisch beschichtet werden können. Der erfindungsgemäße Korrosionsschutzprimer erlaubt die in der Automobilindustrie gebräuchlichen anschließenden Arbeitsgänge wie Entfetten, Phosphatieren, Grundieren mit Spritz- bzw. Elektrotauchgrundierungen in einwandfreier Weise. Da durch die Erfindung nicht nur die Verarbeitung sehr großer Flächen möglich wird, sondern auch die Kapazität der elektrolytischen Verzinkungsanlagen wesentlich erhöht wird, stellt sie einen großen Fortschritt, insbesondere für die Stahl- und Automobilindustrie dar. Gleichermäßen ist die Erfindung jedoch auch anwendbar im Schiffbau, im Stahlmöbelbau und in der Verpackungs- sowie der Automobil-Zulieferindustrie.

Die als Bindemittel im erfindungsgemäßen Korrosionsschutzprimer verwendeten Produkte sind bekannt. Es handelt sich hierbei um gesättigte Polyesterharze und/oder Epoxidharze sowie deren Derivate, wie z.B. Vorkondensate und Ester.

Neben Zink, Aluminium und/oder einem Gleitmittel wie Graphit oder Molybdänsulfid sind gegebenenfalls noch Korrosionsschutzpigmente vorhanden, z.B. Zinkkaliumchromat und/oder Zinkphosphat. Ferner können im Ansatz des Korrosionsschutzprimers, der noch Lösungsmittel enthält, bekannte Additive enthalten sein, die das Absetzen verhindern sollen. Es handelt sich hier um an sich bekannte Dispergierhilfsmittel, wie z.B. hydriertes Rizinusöl.

Die Menge des im erfindungsgemäßen Korrosionsschutzprimer vorhandenen Gleitmittels ist von der Art des verwendeten Gleitmittels abhängig und beträgt etwa 1 bis 5 %, bezogen auf Trockenfilm. Zu viel Gleitmittel beeinträchtigt die Haftung der nachfolgenden Schichten, zu wenig verschlechtert die Verformbarkeit.

Die Trockenfilmschichtstärke beträgt mindestens 4 μm . Nach oben ist die Dicke durch die Schweißbarkeit begrenzt; Im Regelfall beträgt die Obergrenze 10 μm .

Die Gewichtsangaben beziehen sich bei dem gleitfähigen und elektrisch leitenden Korrosionsschutzprimer auf das Gesamt-Trockengewicht.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele erläutert, wobei elektrolytisch mit 2,5 μm verzinktes Stahlblech verwendet wird, das in bekannter Weise gereinigt, entfettet und phosphatiert oder chromatiert wurde, worauf anschließend nach dem Spritz-, Tauch-, Streich-, Flut oder Coil-Coating-Verfahren mit dem erfindungsgemäßen Primer beschichtet und bei Objekttemperaturen von 210 bis

250°C ausgehärtet wird.

Beispiel 1

Das verwendete verzinkte Stahlblech weist eine Stärke von 0,75 mm und eine Breite von 1,85 m auf und ist in herkömmlicher Weise entfettet, phosphatiert oder chromatiert.

Für die Weitere Behandlung der Oberfläche werden die nachstehend näher beschriebenen Lösungen verwendet. In diesen Rezepturen bedeutet Teile in jedem Fall Gewichtsteile.

Epoxid/Phenol-Präkondensat /42%ig	17,00
Epoxiester /45%ig	17,00
Hydriertes Rizinusöl (Spez.Gew. 1,021)	1,00
Äthyleglykolacetat	18,00
Aromat. Kohlenwasserstoff (Siedebereich 162-180°C)	15,30
Zinkstaub (99,9% Zn)	20,00
Molybdändisulfid	1,30
Aluminium Bronze 65% in arom. KW	6,40
Zinkkaliumchromat	2,00
Methoxy-Propanol	<u>2,00</u>
	100,00

Das gemäß Beispiel 1 beschichtete Blech wird im Korrosionstest (SS DIN 50021) mit einem elektrolytisch dickverzinktem Blech einer Zinkschichtdicke von 7,5 - 8 µm verglichen, wobei die Korrosionsbelastung nach 360 Stunden gemessen wurde.

Menge und Größe der Blasen wurden nach DIN 53209
bestimmt, der Rostgrad Ri nach DIN 53 219.

Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

	DIN 53209	DIN 53210
1. Blech mit einer Zinkschicht von 7,5 - 8 µm	m0/g0	Ri 1-2
2. Erfindungsgemäß beschich- tetes Blech (Schichtdicke 5 µm)	m0/g0	Ri 0

Beispiel 2

Untergrund wie bei Beispiel 1

Epoxid/Phenol Präkondensat/42%ig	17,00
Epoxiester /45%ig	17,00
Hydriertes Rizinusöl (Spez.Gew. 1,021)	1,00
Äthylglykolacetat	18,00
Aromat. Kohlenwasserstoffe (Siedebereich 162-180°C)	14,30
Zinkstaub (99,9% Zn)	20,00
Molybdänsulfid	1,30
Aluminium Bronze 65% in arom. KW	6,40
Zinkaluminiumorthophosphat	3,00
Methoxy-Propanol	<u>2,00</u>
	100,00

Beispiel 3

Untergrund wie bei Beispiel 1

Gesättigter, linearer Ölfreier Mischpolyester 30%ig auf Basis Terephtalsäure (Dynapol L 205)	42,00
Hexamethoxymethylmelamin 98%ig	3,00
Äthylglykolacetat	14,00
Aromat. Kohlenwasserstoff (162-180°)	8,20
Zinkstaub (99,9% Zn)	20,00
Molybdändisulfid	1,30
Aluminium Bronze 65% in arom.KW	6,50
Zinkkaliumchromat	2,00
Methoxypropanol	2,00
Katalysator, verkappt auf Basis Morpholinsalz der Paratoleolsulfonsäure	1,00
	<hr/>
	100,00